Über die Röntgenlumineszenz der Calciumwolframate und einiger anderer röntgenlumineszierender Körper.

Von

Dr. Walter Loewinthal.

Über die Röntgenlumineszenz der Calciumwolframate und einiger anderer röntgenlumineszierender Körper.

Inaugural-Dissertation,

der

hohen mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Freiburg in der Schweiz

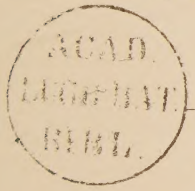
zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Walter Loewinthal

aus Stendal, Regierungsbezirk Magdeburg (Provinz Sachsen).



Freiburg (Schweiz)

St.-Paulus-Druckerei.

1908

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545315_0011

Meinen lieben Eltern

in tiefster Dankbarkeit und Ehrfurcht

gewidmet.

Auch an dieser Stelle spreche ich meinem hochgeehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. von Kowalski, meinen innigsten Dank aus für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen und die reichliche, nie versagende Hilfe im Verlaufe meiner Studien und der Arbeit. Auch dem Herrn I. Assistenten am physikalischen Institut, Herrn Paul Joye, möchte ich für seine häufige, zeitraubende Unterstützung meinen aufrichtigen Dank aussprechen.

Zur Geschichte der Röntgenlumineszenz.

Als im Jahr 1895 Röntgen die nach ihm benannten Strahlen dadurch entdeckte, daß Baryumplatincyanür aufleuchtete, als er es in die Nähe einer durch Papier abgeblendeten Crookes'schen Röhre brachte, stellte er auch gleichzeitig fest, daß gleicherart auch andere Körper durch Röntgenstrahlen lumineszieren. Er fand die Eigenschaft noch bei den schon damals bekannten Calciumphosphoren, Uranglas, gewöhnlichem Glase, Kalkspat und Kochsalz.

In seinen weiteren Untersuchungen wandte er sich und mit ihm die anderen Forscher hauptsächlich der Untersuchung der Röntgenstrahlen zu, während sich mit den durch Röntgenstrahlen lumineszierenden Stoffen recht selten Forscher beschäftigten. Es ist daher nicht verwunderlich, daß die wenigen ausgeführten Untersuchungen, bei der unsicheren Stellung, die sie zwischen Optik und Elektrik einnehmen, in der Literatur keinen bestimmten Platz erhielten und bald an die eine oder die andere Stelle gewiesen wurden. Sie sind deswegen schwer aufzufinden. Darum wird in folgendem eine Biographie aller in der Literatur erschienenen Arbeiten in chronologischer Reihenfolge gegeben und außerdem eine eingehende Bibliographie daran angeknüpft.

Auf Röntgens Arbeit folgten im Jahre 1896 Veröffentlichungen von Dufour, Charles Henry, G. Ogden, A. Winkelmann und R. Straubel.

Dufour untersuchte ein Baryumplatincyanür. Er fand eine Steigerung der Fluoreszenz, wenn man dem Schirm die Finger oder besser einen Metallstreifen näherte.

Charles Henry fand, daß Zinksulfid unvergleichlich viel empfindlicher für Röntgenstrahlen ist als Calciumsulfid. Als er 5 Minuten gleichzeitig eine emaillierte Calciumsulfidplatte und einen Zinksulfidschirm den Röntgenstrahlen aussetzte, fand er das erstere danach kaum leuchtend, während das Zinksulfid fast das Maximum seiner Leuchtkraft erreicht hatte.

G. Ogden suchte eine Herstellungsart von Calciumwolframat für fluoreszierende Schirme auf. Er hielt folgende Methode für besonders gut. Ein Gemisch von Kochsalz, Natriumwolframat und Calciumchlorid wurde im geschlossenen Tiegel einige Stunden hoch erhitzt. Beim Auslaugen der Masse blieb eine krystallinische Substanz zurück, die auf eine mit Gummi bestrichene Platte gesiebt wurde.

Winkelmann und Straubel fanden, daß Flußspat unter dem Einfluß von Röntgenstrahlen ultraviolette Lumineszenzstrahlen aussandte. Sie waren auf die außerordentlich starke Wirkung des Flußspats auf die photographische Platte aufmerksam geworden, als sie Flußspat mit Röntgenstrahlen photographierten. Sie legten darauf die Platte zwischen Röntgenröhre und Flußspat. Es trat wieder die gleiche Wirkung

auf. Nun legten sie noch ein Blatt Papier oder Stanniol zwischen den Flußspat und die Platte. Hierauf verschwand die photographische Strahlung des Flußpats. Es war dadurch erwiesen, daß die Strahlung vom Flußspat ausging. Es gelang ihnen auch das Flußspatspektrum zu photographieren und auf die Art objektiv die Natur der Strahlung als eine ultraviolette zu kennzeichnen, indem sie die Wellenlänge bestimmten. Aus praktischen Gründen schon lohnte sich eine genaue Untersuchung, ob alle Flußspate gleichwertig seien und ob es auch noch andere Stoffe mit gleichen Eigenschaften gebe. Was den Flußspat anbetrifft, so stellten sie Differenzen in der Stärke der Lumineszenz bei Flußspaten verschiedener Herkunft fest. Die Ursache des verschiedenen Verhaltens konnten sie nicht ermitteln. Sie stellten eine Reihe nach der photographischen Wirkung auf, die mit dem am kräftigsten lumineszierenden Körper beginnt. Es ist die folgende Reihe, bei der die nahezu gleich aktiven Substanzen durch eine Klammer zusammengefaßt sind :

Die Flußspate von

1. Oltschenalp bei Brienz (farblos, durchsichtig) ;
2. Breisgau (farblos, durchsichtig), eine genaue Ortsangabe war nicht ermittelbar ;
3. Gotthard (pfirsichrot) ;
4. Gotthard (grün) ;
5. Bergheim im Oberelsaß (weiß) ;
6. Freiberg in Sachsen (hellgelb) ;
7. Marienberg in Sachsen (grünlich) ;
8. Altenberg in Sachsen (violett) ;

9. Annaberg in Sachsen (gelbbraun);
10. Annaberg in Sachsen (hellgelb);
11. Grafschaft Derbshire in England (grün);
12. Stolberg im Harz (derb);
13. Grafschaft Derbshire in England (grün);
14. England (violett), Ortsangabe fehlt;
15. Wardale, Cumberland (blaßolive);
16. Sachsen, ohne Ortsangabe (hochgelb).

In Nr. 1 wurde eine Spur von Eisen und eine bestimmbare Menge Magnesium gefunden. Ferner wurde noch eine interessante Tatsache festgestellt. Es zeigte sich ein ziemlich verwickelter Einfluß der Röntgenstrahlenstärke auf die mit den einzelnen Flußspatkrystallen zu erzielenden Intensitäten der Lumineszenz. Zunächst war die Art der Crookes'schen Röhre von Bedeutung. Wurden zwei verschieden wirksame Krystalle gleichzeitig den X-Strahlen ausgesetzt, so zeigte sich auf der photographischen Platte, daß die Intensitätsverhältnisse für die beiden Krystalle durchaus nicht konstant waren, sondern durch die Röhre bedingt wurden, welche zur Anwendung kam. Angaben über die Intensitätsverhältnisse von Krystallen untereinander waren deshalb streng genommen nur für die Röhre gültig, welche bei der Beobachtung benutzt wurde. Dahinzu kam noch, daß die einzelne Röhre keine konstanten Resultate lieferte. Auch die photographischen Platten konnten selbst bei gleicher Herkunft gegenüber der Flußspatwirkung große Unterschiede zeigen, denn es wurden Platten gefunden, bei denen die Wirkung auf weniger als $^1/_{10}$ der früheren abgeschwächt war. Von anderen Körpern

zeigte das Mineral Zirkon dem Flußspat sich annähernde Lumineszenz. Hierauf folgten in großem Abstand die Minerale Cölestin, Schwerspat, Baryt, Strontianit. Um den Einfluß der Röntgenstrahlen auf die seltenen Erden zu erforschen, wurden eine Reihe von die Erden enthaltenden Gläsern hergestellt, die bis auf den Gehalt an seltenen Erden eine möglichst gleichmäßige Zusammensetzung aufwiesen. Der Gehalt an seltenen Erden schwankte zwischen 10 und 5 %. Das Zirkonglas hatte z. B. folgende Zusammensetzung: 14,5 % K_2O; 5,3 % Na_2O; 2,0 % CaO; 0,2 % As_2O_5; 8,0 % B_2O_3; 60,0 % SiO_2; 10 % ZrO_2. Das Glas mit Zirkon zeigte eine deutliche Wirkung, die aber ganz bedeutend schwächer war als die des Flußspats. Eine geringere Wirkung als das Zirkonglas zeigte ein Glas mit Didym und ein solches mit Erbium. Gläser mit Beryll, Uran, Cerium und Thorium zeigten gar keine Wirkung.

Im Jahre 1897 veröffentlichten W. Arnold und J. Precht Arbeiten.

Arnold untersuchte insbesondere die Wolframate. Natürlicher Scheelit leuchtete recht hell. Schwächer leuchtete frisch bereitetes, völlig reines, geglühtes Calciumwolframat. Durch Glühen im Knallgasgebläse wurde die Wirkung erhöht. Eine feste Lösung von Kupferwolframat in Calciumwolframat leuchtete ebenso schön wie Scheelit, und auch Manganwolframat leuchtete gut. Gar nicht leuchteten die Wolframate von Natrium, Kalium, Baryum, Strontium, Zink und Wolframit, Ferberit und die verschiedenen Wolframbronzen. Gut lumineszierten

dann Baryumplatincyanür, Kaliumplatincyanür, Magnesiumplatincyanür und dann Urandoppelsalze, besonders Uranylfluorammonium. Baryumsulfid, Calciumsulfid und Zinksulfid leuchteten schwach. Die Wolframate thermolumineszierten auch. Phosphoreszenzerscheinungen wurden nicht untersucht.

J. Precht untersuchte eine große Anzahl von Präparaten hinsichtlich ihrer Röntgenlumineszenz. Die Substanzen lagen in gleichen Quantitäten dicht nebeneinander auf einer Glimmerplatte, die von unten bestrahlt wurde. Es fand sich von heller leuchtenden zu weniger hellen fortschreitend folgende Reihe von fluoreszierenden Substanzen:

Calciumplatincyanür,
Magnesiumplatincyanür,
Kaliumplatincyanür,
Baryumplatincyanür,
Uranylfluoridfluorammonium,
Urannitrat

und bei den phosphoreszierenden:

Schwefelstrontium mit Kupfer,
Scheelit, künstlich,
Schwefelcalcium mit Wismut,
Flußspat (4 Varietäten).

Diese Reihe galt nur für die untersuchten Präparate. Es zeigte sich nämlich, daß bei scheinbar gleicher chemischer Zusammensetzung der Präparate das Leuchten verschieden sein konnte. Ein später bezogenes Kaliumplatincyanür übertraf zum Beispiel

selbst obiges Calciumsalz ; von 4 Sorten Baryumplatincyanür verschiedener Herkunft leuchtete eine ebenso hell wie dieses Kaliumsalz, eine andere weniger gut als das Uranylfluorid. Der Verfasser glaubte, dieses Verhalten auf geringe Beimengungen fremder Substanzen zurückführen zu dürfen und stützte seine Ansichten mit dem Hinweis auf Lenards Untersuchungen der gewöhnlichen Lichtphosphore.

Für das Jahr 1898 ist nur eine Arbeit von P. Villard zu nennen. Er untersuchte das Baryumplatincianür näher. Er setzte einen Schirm aus dem Salz den Röntgenstrahlen aus und hielt einen Teil desselben während der Belichtung mit einem möglichst für die Strahlen undurchlässigen Körper bedeckt. Er fand, als er nach einigen Minuten den Körper wegnahm, daß die bedeckt gewesene Stelle nun heller leuchtete, als die während der ganzen Zeit erregte Fläche des Schirmes. Außerdem beobachtete er am Tageslicht eine Farbendifferenz. Die länger erregte Fläche erschien gegen die übrige gebräunt. Es schien also durch die Röntgenstrahlen eine chemische Umwandlung in weniger leuchtendes Salz vor sich zu gehen. Am Tageslicht verschwand die Bräunung nach genügender Zeit, und das Platincyanür leuchtete dann durch Erregung wieder so hell wie vorher. Villard empfahl auf Grund seiner Untersuchungen, Schirme zur Erhaltung und Regenerierung ihrer Leuchtkraft nicht im Dunklen, sondern im Licht aufzubewahren.

Keilhack untersuchte 1899 eingehend die Mineralien auf ihre Phosphoreszenz durch Röntgenstrahlen. Er hatte 36 positive Ergebnisse aufzuweisen.

Die außerordentliche Verschiedenheit der Intensität der Lichtemission wurde in der Weise messend verfolgt, daß die erregenden Röntgenstrahlen durch eine verschiedene, meßbare Zahl von Stanniolblättern hindurchgehen mußten und diejenige Zahl ermittelt wurde, bei welcher das Leuchtvermögen aufhörte. Die Leuchtkraft eines und desselben Minerals wechselte nach seinem Fundort und zwar besonders bei Färbungsunterschieden. Kein Mineral der Granat-, Glimmer-, Amphibolit-, Pyroxen- und Zeolithgruppe zeigte auch nur die geringste Phosphoreszenz, mit Ausnahme des Diopsid und Tremolit leuchtete auch kein Magnesit enthaltendes Mineral, mit Ausnahme des Antunit auch kein wasserhaltiges. Ferner war auffallend, daß die leuchtenden Mineralien keine nennenswerten Mengen von Eisen enthielten, außer Bleisalzen und Hornsilber auch keine Verbindung von schweren Metallen Phosphoreszenz zeigte. Das Krystallsystem erwies sich ohne Einfluß ; hingegen schienen die Beziehungen zur chemischen Zusammensetzung Keilhack eigentümlich. Den vierten Teil der leuchtenden Mineralien bildeten Bleisalze, 14 enthielten Kalcium und der Rest war recht verschiedener Zusammensetzung. Bei Berücksichtigung der Säure ergaben sich 13 Silikate, 6 Carbonate, 5 Sulfate, 4 Phosphate, 5 Haloide, 3 Verbindungen der Wolfram- und Molybdänsäure und Diamant als Element. Die Farbe des ausgestrahlten Lichtes war nur bei den heller phosphoreszierenden Mineralien zu erkennen : Apatit leuchtete gelb, Fluorit grün, Diamant und Scheelit blau. Steinsalz zeigte auch ein Nachleuchten.

Die intensivste Phosphoreszenz zeigte ein wasserklarer Flußspat, der dem Baryumplatincyanür recht nahe kam und vielleicht dasselbe übertraf. Da die Leuchtkraft der Mineralien von der Beschaffenheit der benützten Röntgenröhre, von der Stärke und Spannung des benützten Stromes abhing, wollte er seinen Untersuchungen keinen anderen als relativen Wert beilegen.

Es folgten 1900 Arbeiten von P. Bary und J. Precht.

Indem Bary die unter Röntgenstrahlen fluoreszierenden Salze untersuchte, fand er, daß diese Eigenschaft Salzen folgender Alkali- und Erdalkalimetalle zukam : Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba. Die Prüfung der verschiedenen Salze dieser Metalle führte zu folgender Ordnung :

	Fluoreszierend	Nicht fluoreszierend
Lithium:	Lithiumchlorid.	Lithiumsulfat, Lithiumphosphat.
Natrium:	Natriumchlorid, Natriumsulfat, Natriumdithionat.	Natriumcarbonat, Natriumsulfid.
Kalium:	Kaliumbromid, Kaliumchlorid, Kaliumjodid, Kaliumcarbonat, Kaliumsulfat.	Kaliumhydroxyd, Kaliumnitrat, Kaliumbisulfat, Kaliumdithionat, Kaliumrhodanat, Kaliumferricyanid.

	Fluoreszierend	Nicht fluoreszierend
Rubidium:	Rubidiumsulfat.	Rubidiumtartrat.
Cäsium:	Cäsiumchlorid.	Cäsiumbitartrat.
Magnesium:	Magnesiumchlorid, Magnesiumbromid.	Magnesiumoxyd, Magnesiumcarbonat, Magnesiumsulfat, Magnesiumpyrosulfat, Bimagnesiumphosphate.
Calcium:	Calciumchlorid, Calciumfluorid, Calciumsulfid.	Calciumsulfat.
Strontium:	Strontiumoxyd, Strontiumchlorid.	Strontiumnitrat, Strontiumcarbonat, Strontiumphosphat.
Baryum:	Baryumchlorid, Baryumjodid, Baryumsulfid, Baryumsulfat, Baryumdithionat, Baryumoxalat, Baryumplatincyanür.	Baryumcarbonat, Baryumnitrat, Baryumchlorat, Baryumsulfit. Baryumchromat, Baryumformiat, Baryumferrocyanür.

Dabei war aber für gewisse Stoffe die Fluoreszenz äußerst schwach, sodaß nur längere Beobachtung zu ihrer Feststellung führte. Für die untersuchten übrigen Salze ließ sich keine Fluoreszenz nachweisen mit Ausnahme der Uransalze.

J. Precht fand, daß die schon früher von ihm beschriebenen Einflüsse der Röntgenstrahlen auf Luminophore auf ein dauerndes Anwachsen der Fluoreszenzhelligkeit hinausliefen, ohne daß eine chemische Änderung nachweisbar war. Am besten trat die Erscheinung bei der Sidot'schen Blende auf. Wurde ein Sidotblendeschirm unter Vorschaltung der Hand der Strahlung einer Röntgenröhre exponiert, so sah er zuerst nur ein Schattenbild der ganzen Hand, nach einiger Zeit hoben sich die Knochen der Finger und nach längerer Zeit die Mittelhandknochen von der heller werdenden Umgebung ab. Er maß die Zeit bis zum Erscheinen der Mittelhandknochen und erhielt für eine Reihe verschiedener durch die entsprechende Funkenlänge gemessener Potentialdifferenzen der Elektroden folgende Zeiten:

Versuch	1	2	3	4	5	6
Funkenlänge 30 mm:	30	25	24	15	8	6 sec.
» 25 mm:	33	27	30	26	—	— »
» 20 mm:	48	48	34	22	22	22 »
» 10 mm:	62	36	16	12	12	10 »

Die Zeit wurde immer kürzer, weil das Phosphoreszieren der Zinkbleche sich in immer wachsendem Grade störend bemerkbar machte.

Im Jahre 1901 erschien von F. Dreuschuch eine Veröffentlichung. Bei dem Versuche, ein zwischen

einer Tür und einer Röntgenlampe befindliches Skelett durch die Tür im Nebenzimmer am Baryumplatincyanürschirme zu beobachten, ergab sich, daß das Skelett gleich beim ersten Aufblitzen der Lampe an der Tür sichtbar wurde, wenn auch nicht so glänzend als auf dem vorgehaltenen Schirme. Es ließ sich nachweisen, daß allein die Zinkfarbe, mit der die Tür gestrichen war, die Fluoreszenz erregte, denn unbestrichene Bretter ließen keine Fluoreszenz wahrnehmen, dagegen zeigte sie sich deutlich, sobald die Bretter mit Zinkfarbe bestrichen wurden. Dadurch, daß in den dicken Partien der Tür die Fluoreszenz stärker hervortrat, vermutete der Verfasser eine verstärkende Einwirkung dickerer Schichten alten Holzes auf die Fluoreszenz. Eine zweite und dritte Beobachtung bezogen sich auf Versuche mit einem Verstärkungsschirme aus Calciumwolframat. Ein solcher Schirm zeigte das Bild einer in der Dunkelkammer mit ihm aufgenommenen Hand noch nach $^3/_4$ Stunden, wobei merkwürdigerweise die Schichtseite das Schattenbild weniger deutlich zeigte als die nichtangestrichene Seite. Außerdem besaß der belichtet gewesene Schirm die Fähigkeit, auf eine photographische Platte einzuwirken.

Guido Holtzknecht fand 1902, daß nicht nur Baryumplatinzyanür, sondern auch andere Stoffe nach Belichtung mit weichen Röntgenstrahlen Nachfarben zeigten, und zwar bestand ein Zusammenhang mit den entsprechenden Erscheinungen bei Kathodenstrahlen. Er fand, daß es dieselben Salze, Alkalisalze wie NaCl, KBr waren, die Goldstein und Giesel für

Kathodenstrahlen sich nachfärbend gefunden hatten. Auch fand er dieselben Nachfarben.

Im Jahre 1903 erschienen Arbeiten von Walther Radeboldt, R. J. Strutt und W. Trenkel.

Radeboldt wiederholte in seiner Dissertation die Arbeiten von A. Winkelmann und Straubel aus dem Jahre 1896 über den Flußspat und kam zu etwas abweichenden Resultaten. Er bestätigte die photographische Wirksamkeit der vom Flußspat unter Einwirkung der Röntgenstrahlen ausgesandten Fluoreszenzstrahlen. Er fand aber bei den untersuchten Stücken die Fluoreszenzstrahlen vollkommen dem sichtbaren Spektralteile angehörig. Ultraviolette Strahlen konnte er nicht finden.

Strutt fand, daß im Gegensatz zum natürlichen Calciumwolframat, das durch Röntgenstrahlen lumineszierte, eine amorphe Fällung von Calciumwolframat nur recht schwach durch Röntgenstrahlen leuchtete. Er versuchte, ob durch langes Kochen mit Wasser vielleicht aus der Fällung die krystallisierte lumineszierende Modifikation zu erhalten sei. Das Experiment bestätigte die Vermutung. Er teilte eine Fällung in zwei Teile. Ein Teil wurde vier Tage mit einer reichlichen Menge Wasser gekocht. Nachdem er getrocknet war, zeigte er sich in viel höherem Grade fluoreszierend als die andere Hälfte, aber er leuchtete nicht so stark wie natürlicher, krystallisierter Scheelit.

W. Trenkel bemerkte, daß eine Varietät der Zinkblende, die von der Deutschen Gasglühlicht-Auergesellschaft aus einem Kalkstein in Mexiko in den

Handel gebracht wurde, durch Röntgenstrahlen eine intensive Fluoreszenz zeigte.

Im Jahre 1904 wurden Untersuchungen über die Lumineszenz im Röntgenlichte von Winkelmann und Straubel, Georges F. Kunz und Charles Baskerville und W. S. Andrew publiziert.

Winkelmann und Straubel sahen sich durch Radeboldts Veröffentlichung veranlaßt, ihre Untersuchungen über die Fluoreszenz des Flußspates durch Röntgenstrahlen noch einmal nachzuprüfen. Sie kamen wieder zu gleichen Ergebnissen und erklärten die Abweichungen in Radeboldts Untersuchungen dadurch, daß er keinen Flußspat von der Oltschen-Alp bei Brienz genommen habe. Das in der ersten Arbeit angegebene Resultat, der Mangel an sichtbarer Fluorreszenz, galt aber nur für den Flußspat der Oltschen-Alp bei Brienz.

Georges F. Kunz und Charles Baskerville ließen in « New York Academy of Science » und in « Chemical News » eine Arbeit, betitelt : « The action of radium, Röntgenrays and ultraviolett-light on minerals » erscheinen. Nach den « Fortschritten der Physik » untersuchten die Verfasser eine große Reihe von Mineralien. Doch können keine nähern Angaben gemacht werden, da beide Originale nicht erhältlich waren.

W. S. Andrew stellte mehrere künstliche Phosphore her. Zinksulfat, Zinkchlorid, Cadmiumchlorid und Cadmiumsulfat wurden mit einer Spur Mangansulfat versetzt, das Gemisch zur Trockne verdampft und geglüht. Im Falle des Zinkchlorids und des

Cadmiumchlorids wurde der Lösung außerdem eine Lösung von Natronwasserglas zugesetzt, sodaß der Rückstand dem Willemit nahekam. Natürlicher Willemit phosphoreszierte nicht. Die Körper zeigten unter dem Einfluß von Kathodenlicht und teilweise auch durch Röntgenstrahlen Phosphoreszenz.

Im Jahre 1905 veröffentlichten Paul Schuknecht und Edward L. Nichols mit Ernest Merritt Untersuchungen.

Paul Schuhknecht hatte als Ziel vor Augen, Fluoreszenzen möglichst tief im ultravioletten Gebiet aufzusuchen, da er unter der Annahme, daß Röntgenlicht äußerst kurzweiliges Licht sei, nach der Stokesschen Regel Fluoreszenz vielleicht noch jenseits des bekannten Teiles des ultravioletten Strahlengebietes vermuten konnte. Er nahm dabei nach Wiedemann von der Luft an, daß sie nicht alles ultraviolette Licht in der bekannten Stärke absorbiere, sondern vielleicht nur ein begrenztes Absorptionsband im ultravioletten Spektralteil besitze und bei ganz geringen Wellenlängen wieder durchlässig sei, sodaß Fluoreszenzlicht solcher Art wohl merkbar werden könnte auch ohne Vacuumspektrographen, denn ihm stand ein solcher nicht zur Verfügung. Die kleinste Wellenlänge fand er bei Baryumfluorid mit 216 $\mu\mu$, bei Zirkon eine solche von 220 $\mu\mu$, beim Fluorit eine solche von 223 $\mu\mu$ und beim Baryt eine solche von 246 $\mu\mu$. Außerdem machte er noch Untersuchungen über die Stärke des sichtbaren Fluoreszenzlichtes bei einigen Körpern. Er fand, daß sich nach der Leuchtkraft die folgenden

Substanzen, mit der hellsten angefangen, in folgender Reihe ordnen :

1. Scheelit,
2. Ichthyophthalm, } ungefähr
3. Flußspat (viele Varietäten), } gleich hell,
4. Glas, schweres,
5. Glas, gewöhnliches,
6. Zirkon (von Miask),
7. Cölestin,
8. Strontianit.

Auch beobachtete er durch Röntgenlicht hervorgerufene Nachfarben. Bei einem größeren Krystallgefüge aus Flußspat ging durch Röntgenlicht die vorher schwach wachsgelbe Farbe in intensives Blau über. In direktem Sonnenlichte stellte sich die gelbe Farbe in weniger als einer Minute wieder her, im zerstreuten Tageslichte in einigen Minuten, durch elektrisches Glühlicht nur recht langsam und im Dunkeln war die Nachfarbe ziemlich beständig. Durch intensive Bestrahlung ließ sie sich wieder erzeugen und war bereits nach $^1/_2$ Stunde recht kräftig. Die Verfärbung drang auch ins Innere der Krystalle ein, wie eine nach der Einwirkung erzeugte Bruchfläche erkennen ließ. Auch bei andern Flußspaten wurde dies Verhalten bemerkt. Entgegen den Holtzknecht'schen Nachfarben schien diese dem Verfasser hauptsächlich durch härtere Strahlen erzeugt zu sein. Auch Holtzknechts Nachfarben konnten erhalten werden. Doch sie waren bedeutend schwächer und lichtempfindlicher als die des gelben Flußspates.

Edward L. Nichols und Ernest Merritt untersuchten die durch verschiedene Lichtquellen bei der Sidotblende erzeugten Lumineszenzspektren. Sie fanden bei der Röntgenfluoreszenz dasselbe grüne und dasselbe violette Band wie bei der Photofluoreszenz. Das violette Band zeigte einige Unterschiede, je nachdem es durch ultraviolettes Licht oder durch Röntgenstrahlen erregt wurde. Die Verfasser glaubten deshalb, es vielleicht mit einem komplexen Band zu tun zu haben.

Danneberg gab 1906 einen neuen Schwefelzinkschirm an, der von einer Fabrik auf einem in der Wissenschaft nicht bekannten Wege hergestellt wurde. Er sollte nicht nur die Eigenschaften des Platincyanürschirms in erhöhtem Maße zeigen, sondern auch ein helles Nachbild liefern, das nach der Beobachtung durch Wärmestrahlung leicht wieder getilgt werden konnte, sodaß der Schirm sofort wieder gebrauchsfähig war. Da keine genauen wissenschaftlichen Angaben vorliegen, sei dieses nur zur Kenntnisnahme erwähnt. Damit ist die bis jetzt erschienene Literatur erörtert. Es folgt hier eine vollständige Bibliographie der über die Röntgenlumineszenz erschienenen Arbeiten.

Bibliographie der Röntgenlumineszenz

1895 — 1907.

1. C. W. Röntgen, « *Über eine neue Art von Strahlen* » im Sitzungsberichte der Würzburger med.-phys. Gesellschaft, Seite 137-143. 1895. Archives des Sciences Physiques et Naturelles (4) l, p. 101. 1896.

2. H. Dufour, « *Sur quelques Propriétés des rayons X de M. Röntgen* » in « Comptes rendus » 122, p. 400. 1896.

3. Charles Henry, « *Utilités en radiographie d'écrans au sulfure de zinc phosphorescent* » in « Comptes rendus » 123, p. 400. 1896.

4. G. Ogden, « *Herstellung der Calciumwolframate für fluoreszierende Schirme* » in « La nature » 24, 2. Sem. p. 175. 1896. « Wiedemanns Annalen, Beiblätter » 20, S. 1011. 1896.

5. A. Winkelmann und R. Straubel, « *Über einige Eigenschaften der Röntgenschen X-Strahlen* » in « Wiedemanns Annalen » 59, S. 336. 1896.

6. W. Arnold, « *Über Lumineszenz* » in « Wiedemanns Annalen » 61, S. 321. 1897.

7. J. Precht, « *Untersuchungen über Kathoden- und Röntgenstrahlen* » in « Wiedemanns Annalen » 61, S. 344. 1897.

8. P. Villiard, « *Sur une propriété des écrans fluorescents* » in « Comptes rendus » 126, p. 1414. 1898.

9. Keilhack, « *Die Lumineszenz der Salze* » in « Naturw. Rundschau » 14, S. 415. 1899. « Zeitschrift der deutsch. geol. Gesellschaft » 1899, Bd. L, Verh. S. 131.

10. Paul Bary, « *Fluorescence de certains composés métalliques aux Rayons Röntgen et Becquerel* » in « Comptes rendus » 130, p. 776. 1900.

11. J. Precht, « *Über das Verhalten der Leuchtschirme in Röntgenstrahlen* » in « Wiedemanns Annalen » (4) 1, S. 421. 1900.

12. F. Dreuschuch, « *Einige interessante Beobachtungen bei Versuchen mit Röntgenstrahlen* » in « Fortschritte auf dem Gebiete der Röntgenstrahlen » 4, S. 180. 1901. « Wiedemanns Annalen, Beiblätter » 25, S. 728. 1901.

13. Guido Holtzknecht, « *Über die Erzeugung von Nachfarben durch Röntgenstrahlen* » in « Verhandlungen » D. phys. Ges. 4, S. 25. 1902.

14. Walther Radeboldt, « *Über Einwirkung der Röntgenstrahlen auf Flußspat* ». Diss. Rostock. 1903.

15. R. J. Strutt, « *Fluorescence of Christals under the Röntgen Rays* » in « Phil. Mag. » 6, p. 250. 1903.

16. W. Trenkel, « *Über Lumineszenzerscheinungen* » in « S.-A. Ber. d. naturw. Vereins Regensburg » 1903/04.

17. A. Winkelmann und R. Straubel, « *Über die Einwirkung von Röntgenstrahlen auf den Flußspat* » in « Wiedemanns Annalen » 15, S. 174. 1904.

18. Georges F. Kunz and Charles Baskerville, « *The action of radium, Röntgenrays and ultraviolet light on minerals* » « New York Academy of Science ». October 1903. « Chemical News » 89, p. 1. 1904.

19. W. S. Andrews, « *Notes on fluorescence and phosphorescence* » in « Science » (N. S.) 19, p. 435. 1904.

20. Paul Schuhknecht, « *Untersuchungen über ultraviolette Fluoreszenz durch Röntgen- oder Kathodenstrahlen* », Diss. Leipzig 1905.

21. Edward L. Nichols and Ernest Merritt, « *The Study on luminescence. V. The luminescence of Sidot Blende* » « Physical Review » 21, p. 47. 1905.

22. Danneberg, « *Ein Röntgenschirm mit deutlichen Nachbildern* », « Elektrot. Z. », S. 27, S. 1021. 1906.

EXPERIMENTELLER TEIL.

Untersuchungen über die Fluoreszenz der Calciumwolframate.

Anknüpfend an die Untersuchungen von W. Arnold wurde zuerst der Einfluß von Zusätzen verschiedener Metalle und verschiedener Mengen eines gleichen Metalls auf die Röntgenfluoreszenz von Calciumwolframat untersucht. Es sollte festgestellt werden, ob vielleicht Einflüsse nachzuweisen seien, die den entsprechenden von Klatt und Lenard bei den Lichtluminophoren gefundenen gleichen, vor allem, ob ein Optimum bei verschiedenen Mengen desselben Metalles bestehe.

Von großer Bedeutung ist natürlich bei derartigen Untersuchungen die Herstellungsweise der lumineszierenden Körper. Es muß deshalb auf sie zuerst näher eingegangen werden. In der Literatur fanden sich nähere Angaben zur Herstellung der Calciumwolframate in der Dissertation von Wilhelm Ducca « Über lumineszierende Stoffe und die Radioaktivität des Urans » München, 1905. Er stellte Calciumwolframate mit Kathodolumineszenz auf dem

folgenden Wege her (siehe l. c, S. 29). « Man gibt zu einer Lösung von kristallisiertem Calciumchlorid in Wasser reines Natriumwolframat (im vorliegenden Falle wurde ein reines Natriumwolframat des Handels direkt ohne Reinigung genommen) bis zur vollständigen Abscheidung des Calciums, der Niederschlag wird abfiltriert, gut mit Wasser ausgewaschen und auf einem Tonteller im Trockenkasten bei etwa 100° getrocknet. Die vollständig trockene Substanz muß dann analog dem Verfahren bei der Herstellung der Sidot-Blende nach dem Pulverisieren in einem Porzellantiegel im Gasofen bei voller Flamme geglüht werden. Die verschiedenen Zusätze werden dem Calciumchlorid vor der Fällung mit Natriumwolframat zugegeben ».

Da es sich bei diesen Untersuchungen darum handelte, ob die Körper bei der Röntgenfluoreszenz ein Optimum des Leuchtens bei verschiedenen Mengen des qualitativ gleichen Zusatzes aufweisen oder nicht, so ergab sich sofort, um zu sicheren Resultaten zu gelangen, eine Verbesserungsbedürftigkeit des Verfahrens.

Die Weise, in der Ducca seine Zusätze der Grundsubstanz einverleibte, gab nicht nur keine Gewähr dafür, daß wirklich der gesamte Zusatz in den Niederschlag kam, es war dies sogar bei größeren Mengen Zusatz, zum Beispiel $^1/_{500}$ des Gewichts der Grundsubstanz, wie sich durch die nötigen Reaktionen feststellen ließ, nicht einmal näherungsweise der Fall. Das Filtrat von dem Niederschlag plus Zusatz gab die augenfälligsten Reaktionen des Zu-

satzes. Ein Weg wäre nun der gewesen, die Gesamtsumme der Flüssigkeit plus Niederschlag einzudampfen. Abgesehen von dem Zeitaufwande, den dies erfordert hätte, wären dann höchst unerwünschte Mengen von Calciumchlorid in den Zusatz gekommen. Auch Wiedemann [1] hat bei seinen Untersuchungen der festen Lösungen diese Methode oft absichtlich gemieden. Es wurde daher erst der Niederschlag der Grundsubstanz erzeugt, dieser dekantiert und dann der Zusatz durch Zufügung der berechneten Menge einer Lösung des Zusatzes von bekanntem Gehalt einverleibt. Dann wurde der Niederschlag in Schalen getrocknet und in Porzellantiegeln 15 Minuten im Méckergasofen, Konstrukteur Leune, Paris, geglüht.

Es erwies sich ferner als ökonomischer, das Calciumchlorid zu der Lösung einer bekannten Menge hinzuzufügen und einen Tag die Flüssigkeit bis zur völligen Abscheidung des Niederschlages stehen zu lassen. Ducca fügte zu der Lösung einer bekannten Menge Calciumchlorid Natriumwolframat hinzu und zwar bis zur sofortigen klaren Abscheidung des Calciums, soweit das möglich war. Es erwies sich, daß nach meinem umgestalteten Verfahren keine Änderung der Lumineszenz auftrat. Die Ausführung ist ebenso einfach, da man nur eine bekannte Menge Natriumwolframat anwendet, was obendrein bei dem stark hygroskopischen krystallisierten Calciumchlorid

[1] E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Wied. Ann., Bd. **54**, S. 614. 1895; Wied. Ann., Bd. **56**, S. 208. 1895.

nicht so leicht sein dürfte. Es wäre natürlich recht schwierig, bei einer großen Zahl zu präparierender Körper genau für jeden das nötige Gewicht Wolframat abzuwiegen. Wenn man ein beliebiges Gewicht nähme, würde man für jeden eine recht schwierige Zusatzberechnung aufstellen müssen, und es würden eingehendere Untersuchungen, die sich auf ein größeres Material erstrecken müssen, schwierig, wenn nicht gar für die üblichen Laboratoriumsziele in der Zeit nicht durchführbar werden. Außerdem würde sich durch diese durch die Umstände aufgedrängte Individualisierung der Präparate eine große Reihe von Irrtümern und Ungenauigkeiten einschleichen. Dies umging ich, indem Natriumwolframatlösungen von bekanntem Gehalt hergestellt wurden und dann für jeden Körper die gleiche Menge Natriumwolframat mit einem Meßcylinder abgeteilt wurde. Die Calciumchloridlösung wurde immer schwach angesäuert, um die Bildung von Calciumcarbonat damit durch die atmosphärische Kohlensäure und von Calciumoxyd beim spätern Glühen zu vermeiden. Es wurde ferner bei allen Versuchen darauf geachtet, daß die Gesamtflüssigkeitsmenge, aus der der Niederschlag ausfiel, und die Flüssigkeitstemperatur immer die gleichen waren, um allotrope Verschiedenheiten möglichst zu umgehen. Als Temperatur wurde die Zimmertemperatur genommen, da dieselbe genügend konstant war. Statt im Trockenschrank wurden die Substanzen in ihren Porzellanschalen auf einer Eisenplatte von $^1/_2$ qm. Fläche, die auf Ziegel gestellt war und unter der sich ein schlangenförmiges Gasrohr

mit kleinen entleuchteten Flämmchen befand, getrocknet. Es erwies sich diese Art reinlicher und rascher wirkend, als die Trockenschränke mit ihren sich oxydierenden und abbröckelnden Wänden. Auch konnte so eine größere Zahl von Präparaten gleichzeitig unter analogen Bedingungen getrocknet werden. Zum Glühen wurde für jedes Präparat ein neuer Tiegel genommen.

Bei der Belichtung mit Röntgenstrahlen stellte sich auch bald eine Schwierigkeit ein. Es waren, um das Optimum eines Körpers mit einem gewissen Zusatz zu finden, eine Reihe von Substanzen mit verschiedenem Zusatz gleichzeitig im homogenen Strahlenfelde zu belichten. Nun war es äußerst schwer, einen homogenen Röntgenstrahlenkegel von größerem Durchmesser zu erzeugen. Außerdem war es wegen der starken pathogenen Wirkungen der Röntgenstrahlen wenig angebracht, etwa direkt auf die Substanzen hinaufzusehen und Gesicht und Haare den Strahlen stark auszusetzen. Es erschien am angenehmsten, seitlich von den Präparaten zu stehen.

Es ist das schon von mehreren Herren erreicht worden, indem sie die Substanzen auf Pappe in Feldern durch Klebemittel anbrachten und dann von der Seite die Felder betrachteten. Durch möglichste Verkleinerung der Felder und ihre gegenseitige Annäherung an einen Zentralpunkt verstanden sie die Notwendigkeit eines größeren, homogenen Feldes zu umgehen. Es zeigte sich nun aber, daß mit den Klebestoffen nur schwierig gleichmäßige Felder zu erzeugen waren, und man hatte auch immer den

unerwünschten Klebestoff bei dieser Methode im Präparat. Es wurden daher dünnwandige Glasröhren von ungefähr $^1/_2$ mm Lumen genommen, in Stücke von annähernd 5 cm Länge geschnitten und an einem Ende zugeschmolzen. In diese kleinen Röhrchen wurde dann die Substanz gefüllt, darauf wurde ein kleiner Wattebausch nachgeschoben und die Röhre durch einmaliges, rasches Umdrehen in geschmolzenem, auf einem Uhrglase befindlichem Paraffin mit einer Paraffinkappe versehen, die auch die an der Röhre befindliche Etiquette mit der Präparatnummer überziehen mußte. Die zusammengehörigen Röhrchen wurden nun so kreisförmig auf einer Pappe aufgeklebt, daß ihre zugeschmolzenen Enden in einer Ellipse zusammenstießen. Meistens handelte es sich um zehn Röhrchen. Es wurde so eine weitgehende Annäherung der Substanzen bei Reinlichkeit der Präparierung erzielt. Mit Leichtigkeit wurde ein Röntgenfeld von der nötigen Homogenität erzeugt. Die Röntgenröhre wurde zur Vermeidung von Störungen bei der Beobachtung durch einen schwarzen Pappkasten abgeblendet.

Damit dürften die nötigsten Hilfsmittel gegeben sein um auch an einzelnen Substanzen eingehendere Untersuchungen durchzuführen.

Zunächst wurden vier gleiche Reihen von Calciumwolframat mit Manganosulfatzusatz nach Duccas Methode hergestellt und zwar bestand jede Reihe aus 10 Körpern in folgenden Konzentrationsabstufungen:

Calciumwolframat plus Zusatz.

1.	Zusatz	$^1/_{500}$	Manganosulfat.
2.	»	$^1/_{1000}$	»
3.	»	$^1/_{2000}$	»
4.	»	$^1/_{4000}$	»
5.	»	$^1/_{6000}$	»
6.	»	$^1/_{8000}$	»
7.	»	$^1/_{10000}$	»
8.	»	$^1/_{12000}$	»
9.	»	$^1/_{16000}$	»
10.	»	$^1/_{20000}$	»

Es ist hierbei der Zusatz im molekularen Verhältnis genommen.

Die Körper erwiesen sich auch im Röntgenlichte als grünlich fluoreszierend. Noch wichtiger ist aber, daß sich in der Reihe eine deutliche Steigerung der Lichtintensität mit darauffolgendem Abfalle kund tat. Hiermit ist für die Röntgenstrahlen zum ersten Male die Existenz eines Intensitätsoptimums bei einer Reihe erregbarer Körper von verschiedener Zusatzkonzentration gefunden. Wie schon oben auseinandergesetzt wurde, ist die Methode Duccas jedoch quantitativ nicht ausreichend zuverlässig. Es wurden daher nach der obigen, von mir während der Untersuchungen ausgearbeiteten Methode drei weitere Reihen hergestellt. Sie wiesen sämtlich ein übereinstimmendes Optimum auf und zwar bei $^1/_{10000}$ Manganosulfatzusatz.

Es wurden dann Calciumwolframate mit Manga-

nosulfatzusatz in derselben Reihe hergestellt, aber bei jedem der zehn Präparate auf 3 g Wolframat 0,1 g Natriumsulfat hinzugefügt. Es ergab sich keine Beeinflussung des Optimums, sondern die Intensitätsverteilung blieb ganz der der Präparate ohne Natriumsulfatzusatz gleich. Doch ließen sich die Substanzen leichter im Achatmörser pulverisieren. Es wurde nun untersucht, ob die ungepulverte Substanz eine andere Fluoreszenzintensität aufweise. Doch es zeigte sich, daß das Pulverisieren nicht nur bei diesen, sondern bei allen untersuchten Körpern auf die Fluoreszenz keinen Einfluß hatte.

Es wurde nun die Präparierung einer gleichen Reihe von Calciumwolframat mit Kupfersulfatzusatz vorgenommen. Beim Glühen der Körper trat eine punktförmig verteilte, kupferoxydrote Färbung auf. Die Präparate fluoreszierten grünlich in Röntgenstrahlen mit einem Optimum. Es war nun wünschenswert zu erfahren, ob die roten Stellen einen Einfluß auf das Fluoreszieren haben. Es wurden deshalb ungepulverte Präparate, die derartige Flecke aufwiesen, durch Röntgenstrahlen erregt. Es trat eine gleichmäßige, über die ganze Oberfläche verbreitete Fluoreszenz auf. Es ergaben sich daraus zwei Dinge. Es sind die erwähnten Farbenänderungen ohne Einfluß auf die Fluoreszenz, und sie werden durch die Lumineszenz nicht beeinflußt, denn die Stellen blieben wie vor der Bestrahlung gefärbt. Die Fluoreszenz der Wolframate scheint also unter den beobachteten Bedingungen von ihrer Farbe im natürlichen Lichte unabhängig zu sein. Die Kupfercalciumwol-

framate zeigten ein Optimum des Leuchtens bei $^1/_{12000}$ Kupfersulfatzusatz.

Es wurde nun eine Reihe mit Wismutsulfatzusatz hergestellt. Sie leuchtete im Röntgenlicht bläulichgrün. Sie zeigte wieder ein ausgeprägtes Optimum. Das Wolframat mit $^1/_{12000}$ Wismutsulfatzusatz leuchtete am besten.

Das Spektrum der Wolframate mit Zusätzen von Mangan, Kupfer und Wismut war ein im Blauen und Violetten auftretendes Bandenspektrum von solcher Schwäche, daß eine nähere Untersuchung sich nicht als angängig erwies.

Es wurden nun Reihen von je 10 Körpern von Wolframaten mit Silbernitrat Goldchlorid, Nickelnitrat, Cadmiumnitrat, Antimonchlorid und Bleinitrat als Zusatz hergestellt. Bei diesen sechs Reihen, die alle mit grüner Fluoreszenz erregbar waren, zeigte allein die mit dem Nickelnitrat ein wenig hervortretendes Optimum bei $^1/_{6000}$ Nickelnitratzusatz.

Auch bei diesen Reihen traten nach dem Glühen oft stellenweise Färbungen auf, die sich mit der Zusatzkonzentration nicht zusammenhängend zeigten und auch von der Temperatur unabhängig schienen. Ihr Auftreten war eher dem Krystallisieren einer übersättigten Lösung durch ein einfallendes Stäubchen vergleichbar. Doch war es nicht möglich, die Ursache der Erscheinung zu finden. Bei der Goldreihe trat eine violette Punktierung ein. Bei der Bleireihe und bei der Cadmiumreihe wies die Masse vor dem Erkalten eine einheitliche ockergelbe Färbung auf, die beim Erkalten verschwand.

Es wurde nun wiederholt vor dem Glühen gut gewaschenes, sorgfältig gereinigtes Calciumwolframat ohne Zusatz hergestellt. Es erwies sich stets als gut leuchtender Körper. W. Arnold hatte bei der Herstellung von einem reinen Calciumwolframat auch immer einen dem Scheelit im Fluoreszieren nahestehenden Körper erhalten. Interessant ist, daß auch einige feuchtgewordene Calciumwolframate noch fluoreszierten.

Über die Fluoreszenz einiger anderer Körper.

Es wurde nun versucht, fluoreszierende Baryumwolframate herzustellen. Dabei wurde dieselbe Methode wie die oben zur Darstellung der Calciumwolframate geschilderte angewandt. Nur wurde anstatt Calciumchlorid Baryumchlorid in schwach angesäuertem Wasser gelöst. Das Wasser wurde wieder mit Salzsäure angesäuert, um die Fällung von Baryumcarbonat durch die atmosphärische Kohlensäure zu verhindern. Das Baryumwolframat fiel viel voluminöser als das Calciumwolframat aus und setzte sich schlechter ab. Beim Glühen setzte es sich an die Tiegel fest und schmolz zu einem krystallinischen Kuchen. Die Erscheinung ist auch von Klatt und Lenard bei den Baryumsulfiden beobachtet worden. Es wurden Baryumwolframatreihen nach dem obigen Schema von je 10 Körpern mit Mangan-, Kupfer- und Wismutsulfatzusatz hergestellt. Es traten bei den meisten der dreißig hergestellten Baryumwolframate beim Glühen dunkle Färbungen auf. Oft blieb der

ganze Körper oder das Innere weiß. War einmal die dunkle Färbung da, so konnte kein Glühen mehr Abhilfe schaffen. Klatt und Lenard [1] haben bei den Baryumsulfiden schon eine solche Färbung beobachtet. Doch ließ sich die Färbung durch langes Glühen wenigstens teilweise wieder vertreiben. Hatten aber Klatt und Lenard unter einer Reihe ergebnisloser Bemühungen wenigstens einige schwach leuchtende Phosphore aufzuweisen, so versagten die Baryumwolframate gänzlich. Nur einmal konnten Herr Prof. Dr. von Kowalski und ich ein unbestimmtes, kurzes Leuchten bei einem Wismutbaryumwolframat unter der Wirkung weicher Röntgenstrahlen wahrnehmen. Es war dieses Präparat dunkel gefärbt. Es stimmt dies Ergebnis auch mit W. Arnolds Arbeit vom Jahre 1897 überein. Er fand, daß das Baryumwolframat nicht leuchtete.

Ducca gab in seiner Arbeit eine Methode zur Herstellung gut leuchtender Zinkblende an. Es wurde eine große Zahl von Versuchen angestellt, auf dem von ihm angegebenen Wege einen Luminophor zu erhalten. Es erwies sich als nicht gut möglich. Nur ein schwach leuchtender, scintelliszierender Körper wurde einmal erhalten, indem der den Körper enthaltende Tiegel noch glühend in Wasser getaucht wurde. Aber auch mit dieser Abänderung wurden keine weitern Resultate erhalten. Da sich über die Herstellung der Zinkblende in der « Zeitschrift für physikalische Chemie » 1905, Bd. 51, eine von Percy

[1] Klatt und Lenard, Wied. Annalen **15,** S. 661-662. 1904.

Waentig veröffentlichte ausführliche Arbeit fand, wurden weitere Untersuchungen unterlassen.

Es wurden dann eine Reihe Doppelcyanüre auf ihr relatives Fluoreszenzvermögen untersucht. Bei einer Härte 7 der Röntgenstrahlen nach der Walterskala ergab sich folgende Reihe, mit dem bestfluoreszierenden begonnen :

Kaliumplatincyanür,
Rubidiumplatincyanür,
Lithiumrubidiumcyanür,
Calciumplatincyanür,

schlecht fluoreszierend :

Strontiumplatincyanür,
Kaliumnatriumplatincyanür,
Kaliumlithiumplatincyanür.

Untersuchungen über die Einwirkung der Strahlenhärte auf das Fluoreszieren.

Die Härte der angewandten Strahlen und ihre Einwirkungszeit konnten die beobachteten Erscheinungen wesentlich modifizieren. Schon J. Precht hatte 1900 gefunden, daß Sidotleuchtschirme bei längerem Belichten mit Röntgenstrahlen ein Anwachsen der Lumineszenzintensität zeigten. Etwas Entsprechendes zeigte sich bei den Wolframaten. Die Untersuchungen über die Fluoreszenzoptima gelangen bei den Calciumwolframaten mit Mangan-, Kupfer- und Wismutsulfatzusatz recht gut mit einer weichen Röhre. Dagegen leuchteten die Calciumwolframate mit anderen Zusätzen nur schwach in weichen

Strahlen. Die Zeit der Belichtung übte hier keinen bemerkbaren Einfluß auf die Helligkeitsunterschiede der Fluoreszenz in den Konzentrationsreihen aus. Auch waren deutlich zwischen den drei erstgenannten Reihen geringe Unterschiede in der Farbentönung der Fluoreszenz bei verschiedenen Zusätzen wahrzunehmen.

Ein anderes Bild ergab sich bei Anwendung von Röntgenstrahlen Härte 7 nach der Walterskale. Die Dauer der Belichtung übte einen wesentlichen Einfluß auf die Fluoreszenz der Substanzen aus. Die drei Calciumwolframatreihen mit deutlichem Optimum zeigten zuerst in den Reihen deutliches Anwachsen der Fluoreszenzintensität zu ihrem Optimum und darauffolgendes Fallen. Nach einiger Zeit wurden die Unterschiede undeutlicher und schließlich verschwanden die Intensitätsunterschiede bei verschiedenen Konzentrationen fast ganz. Nur bei Kupfercalciumwolframat war noch deutlich das Optimum bei $^1/_{12000}$ Kupferzusatz zu erkennen. Dieses Präparat leuchtete von allen am hellsten. Die geringen Farbenunterschiede bei verschiedenen Zusätzen, die in weichen Röntgenstrahlen sich zeigten, waren ganz verschwunden und es leuchteten alle mit grünem Lichte. Es konnte das auf physiologische Einflüsse des Auges zurückzuführen sein, und sich hier das Webersche Erregungsgesetz geltend machen. Danach muß der Zuwachs des Reizes, welcher eine eben merkliche Veränderung der Empfindung hervorbringen soll, zu der gesamten Reizgröße in einem bestimmten Minimalverhältnis stehen. Wenn unter weichen

Strahlen auch die geringen Unterschiede in der Nüance zur Wahrnehmung ausreichten, so konnten sie doch bei stärkerem Leuchten verschwinden, weil sie im Verhältnis zu dem bei allen Reihen gleichfarbigen Hauptreiz nun eine zu geringe Stärke besaßen.

Wurde die Belichtung mit den harten Strahlen unterbrochen und gewartet bis auftretende Phosphoreszenzerscheinungen verschwunden waren, so zeigten sich bei erneutem Einschalten die vorher beobachteten Fluoreszenzoptima nicht wieder, sondern es trat sofort die gleichmäßige grüne Fluoreszenz hervor. Wurden die Präparate aber einige Zeit in Ruhe gelassen, so zeigten sie wieder zuerst die Optima und ihre charakteristischen Intensitätsunterschiede.

Untersuchungen über die Phosphoreszenzerscheinungen durch Röntgenstrahlenerregung.

Unter dem Einfluß von weichen Röntgenstrahlen zeigten nur die Calciumwolframate mit Kupferzusatz eine Phosphoreszenz. Durch harte Röntgenstrahlen wurden alle Calciumwolframate zu lebhaftem Phosphoreszieren veranlaßt, das lange Zeit andauerte.

Bei den Doppelcyanüren wurde keine Phosphoreszenz beobachtet.

Untersuchungen über die Thermolumineszenzerscheinungen der Calciumwolframate durch Röntgenlicht.

In ein kleines auf einem Stativ vor der Röntgenröhre befindlichen Krystallisationsschälchen wurde

Calciumwolframat mit $^1/_{10000}$ Manganosulfatzusatz gebracht und soviel flüssige Luft auf die Substanz gegossen, daß sie von ihr bedeckt wurde. Es wurde nun die durch einen schwarzen Karton abgeblendete Röntgenröhre eingeschaltet, worauf ein schwaches, bald recht rein und klar werdendes fast weißes Leuchten des Präparates eintrat. Wurde nun die Röhre ausgeschaltet, so war, wenn flüssige Luft noch auf dem Präparate lag und eine konstante Temperatur erhielt, kein Phosphoreszieren zu bemerken. Wurde aber die Hand dem Boden des Gefäßchens genähert, so trat Thermolumineszenz ein, die, wenn die Luft erst einmal verdampft war, anhielt, bis das Präparat anscheinend die Zimmertemperatur erreicht hatte. Diese Versuche wurden mit dem gleichen Resultate öfters wiederholt. Eine Veränderung des Präparates im Verhalten bei gewöhnlicher Temperatur trat nach der Behandlung mit flüssiger Luft weder in der Fluoreszenz noch in der Farbe auf. Doch enthielt es viel Sauerstoff occludiert.

Während der Körper bei dem ersten Versuch in der flüssigen Luft lag, wurde nun eine Änderung getroffen, um den Körper, ohne ihn mit der flüssigen Luft in Berührung zu bringen, auf die Temperatur der flüssigen Luft abzukühlen. Die Untersuchung fand nun in folgender Weise statt. Die die gepulverten Körper enthaltenden Glasröhrchen wurden in das innere Quarzrohr eines mit flüssiger Luft gefüllten Weinholdschen Gefäßes gestellt. Sie wurden dann fünf Minuten von der abgeblendeten Röntgenröhre bestrahlt. Neben das Weinholdsche Gefäß war ein

Becherglas mit absolutem Alkohol gestellt. Nach der Bestrahlung wurden die Körper im Dunkeln rasch aus der Quarzröhre gehoben und in den absoluten Alkohol gehalten. Der Alkohol verhinderte die Eisbildung an den kalten Röhrchen und damit die Verschleierung der Phosphoreszenz. Es wurden einzelne Körper aus den Calciumwolframatreihen bei der Untersuchung angewandt. Zuerst zeigte sich, daß die Körper bei der Belichtung im Weinholdschen Gefäß recht schwach leuchteten. Ferner zeigte sich beim Erwärmen auf gewöhnliche Temperatur und aus dem erwähnten Grunde besser in absolutem Alkohol eine andere Eigentümlichkeit. Zuerst trat ein stärkeres Leuchten auf, dann ein gänzliches Erlöschen, dann ein neues Ansteigen der Thermolumineszenz zu oft bedeutender Stärke und dann nach einiger Zeit Abklingen und gänzliches Erlöschen. Es fiel nun noch eine Erscheinung besonders auf. Wurde in das Röhrchen nur wenig Substanz, etwa $^1/_{10}$ g gefüllt, so blieb das erste Abklingen aus. Die Substanz leuchtete beim Erwärmen auf, das Leuchten erreichte ein Intensitätsmaximum und klang dann ab und erlosch. Es folgen hier die einzelnen Ergebnisse. Die Härte der Strahlen war nach der Walterskala annähernd 7. Es wurden zuerst ein Nickel- und ein Wismutpräparat gleichzeitig belichtet. Das Nickelpräparat thermolumineszierte stärker, aber nicht so lange wie das Wismutpräparat. Es wurden dann ein Nickel- und ein Silberpräparat genommen. Das Nickelpräparat lumineszierte stärker und leuchtete eher nach dem erwähnten Abklingen wieder auf als das Silberpräparat.

Das letztere thermolumineszierte aber länger. Es leuchtete erst wieder nach dem ersten Abklingen auf, als das Nickelpräparat bereits im Erlöschen war und klang dann mit bedeutend matterem Lichte als beim ersten Aufleuchten ab, aber zeigte noch minutenlang schwache Phosphoreszenz. Die Spektra waren kontinuierlich und hauptsächlich im Blauen liegend, aber zu schwach zu näherer Beobachtung. Mit dem Curieschen Elektrometer gaben die Substanzen keine sicheren Anzeichen von Jonen- oder Elektronenaussendungen.

Es wurde auch versucht, die Calciumwolframate durch Erwärmen über Zimmertemperatur zur Thermolumineszenz anzuregen, doch war auf diese Art keine Thermolumineszenz zu veranlassen.

Untersuchungen über die Thermolumineszenz einiger anderer Körper.

Es wurde nun versucht, ob vielleicht andere Körper eine ähnliche Thermolumineszenz aufwiesen. Doch konnte keine weitere gleiche Erscheinung gefunden werden.

Rubidiumplatincyanür zeigte eine schöne rote Fluoreszenz bei der Temperatur der flüssigen Luft, aber keine Thermolumineszenz.

Quarz zeigte dagegen nach der Bestrahlung bei -195° eine Thermolumineszenz. Er leuchtete beim Erwärmen stark auf und klang dann rasch ab. Glas zeigte keine Fluoreszenz, auch die Doppelcyanüre nicht.

Über die Kathodolumineszenz der Caliumwolframate.

Es wurden im wesentlichen Duccas Experimente über die Kathodolumineszenz wiederholt. Farbenunterschiede von Calciumwolframaten mit verschiedenen Metallzusätzen ließen sich nicht bei der Fluoreszenz im Kathodenlichte wahrnehmen. Seine Angaben über die Spektra bestätigten sich. Es wurden kontinuierliche Spektren in dem von ihm angegebenen Gebiete erhalten. Mit einer Spezialröhre, die das gleichzeitige getrennte Einbringen von bis zehn Körpern zuließ, wurde dann versucht, bei den Wolframatreihen Optima der Kathodofluoreszenz zu erhalten. Es ließen sich keine sicheren Intensitätsunterschiede feststellen. Herrn Assistenten Garnier, der die beschwerliche Aufstellung und Ingangsetzung der Röhre vornahm, spreche ich dafür meinen besten Dank aus.

ZUSAMMENFASSUNG.

Zur bessern Übersicht mögen die Hauptergebnisse der experimentellen Arbeit noch einmal kurz zusammengefaßt werden.

1. Bei Calciumwolframat mit Mangansalz, Kupfersalz oder Wismutsalz als Zusatz trat deutlich bei einer Körperreihe, die aus Calciumwolframat und dem

Zusatz in verschiedenen Konzentrationsverhältnissen bestand, in weichen Röntgenstrahlen ein Wachsen und darauffolgendes Fallen der Fluoreszenzintensität auf und ein Körper als der optimal fluoreszierende hervor. Bei anderen Zusätzen veranlaßte nur Nickelsalz ein Optimum, es fehlte aber die deutliche Abstufung der Intensität in der Reihe.

2. Fluoreszierende Baryumwolframate waren nicht zu erhalten.

3. Harte Röntgenstrahlen übten eine die Intensität steigernde Wirkung auf die Calciumwolframate aus, die um so kräftiger wurde, je länger sie einwirkten und bei den Calciumwolframaten mit Ausnahme des Kufercalciumwolframates ein Verschwinden des Optimums bewirken konnte. Diese Einwirkung verschwand nicht mit dem Unterbrechen der Bestrahlung, sondern es dauerte einige Zeit, bis die Körper bei der Bestrahlung zuerst wieder ihre Optima und deutliche Intensitätsunterschiede in der Reihe zeigten.

4. Die Calciumwolframate zeigten sämtlich eine durch harte Röntgenstrahlen hervorrufbare, ziemlich andauernde Phosphoreszenz.

5. Die Calciumwolframate zeigten keine Thermolumineszenz bei Zimmertemperatur. Bei tiefen Temperaturen zeigten sie sich im Besitze einer eigenartigen Thermolumineszenz. Nach Röntgenbelichtung bei -192° leuchteten sie zuerst beim Erwärmen auf, erloschen und leuchteten zum zweiten Male auf. Dann leuchteten sie lange Zeit auch nach der Erreichung einer konstanten Temperatur fort. Geringe Mengen,

Mengen von $^1/_{10}$ g etwa, zeigten nur einfache Thermolumineszenz.

6. Quarz zeigte bei tiefen Temperaturen eine starke aber schnell verlöschende Thermolumineszenz.

7. Die Calciumwolframate ließen im Kathodenlichte keine deutlichen Unterschiede der Fluoreszenzfarbe erkennen, zeigten aber im wesentlichen die von Ducca angegebenen Spektren.

Lebenslauf.

Am 23. September 1885 bin ich, Walter Loewinthal zu Stendal Regierungsbezirk Magdeburg (Provinz Sachsen) als Sohn des Kaufmannes Heinrich Loewinthal und seiner Ehefrau Hedwig geb. Behrendt geboren worden. Ich absolvierte eine Realschule und trat dann in die Friedrichs-Werder'sche Oberrealschule in Berlin ein. Ich verließ sie im September 1904 und wurde an der Königlichen Technischen Hochschule zu Charlottenburg am 6. Oktober 1904 immatrikuliert bei der Abteilung für Chemie und Hüttenkunde. Ich verließ sie Ostern 1906 nach bestandener Verbandsprüfung, um die Universität Zürich zu beziehen. Zürich verließ ich im November 1906 und wurde an der Universität Freiburg in der Schweiz immatrikuliert, der ich noch angehöre.

Ich hörte in Charlottenburg bei folgenden Herren Professoren Haentzschel, Kurlbaum, Erdmann, Hirschwald, Heinel, Koch, C. Müller †, von Knorre, Liebermann, Miethe. Ich besuchte Practica der Professoren Erdmann, Hirschwald, Grunmach, C. Müller †, Koch, Miethe.

In Zürich besuchte ich Vorlesungen der Herren Professoren Kleiner, Werner, Abeljanz, Grubenmann und P. Pfeiffer. Ich besuchte Practica bei den Herren Professoren Werner und Grubenmann.

In Freiburg in der Schweiz hörte ich bei den Herren Professoren von Kowalski, Dhéré, Bistrzycki, von Estreicher, Gockel, von Girard. Ich besuchte Practica bei den Herren Professoren von Kowalski, Dhéré, von Estreicher und das Repetitorium bei den Herren Bistrzycki und von Girard.

Allen meinen geehrten Lehrern Danke ich an dieser Stelle für die Anregungen, die ich durch sie empfangen habe.

Freiburg (Schweiz). — St. Paulus-Druckerei.